

4.1.3 Verlauf der Kristallisation

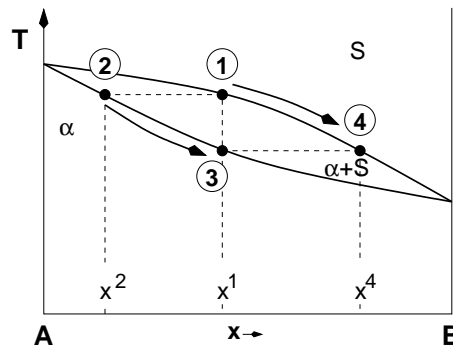


Abbildung 4.7: Verlauf der Erstarrung eines zweikomponentigen Systems

Ist eine flüssige Phase (S) der Zusammensetzung x^1 gegeben und überschreitet sie durch Abkühlung die Liquiduslinie beim Punkt ①, so entstehen Kristalle der Phase α entsprechend dem Punkt ② mit der Zusammensetzung x^2 . In einem geschlossenen System verschiebt sich dadurch die Zusammensetzung der flüssigen Phase im Diagramm nach links. Um den Fortgang der Kristallisation aufrechtzuerhalten muß die Temperatur weiter herabgesenkt werden und der Zustand der flüssigen Phase verschiebt sich entlang der Liquiduslinie in Richtung Punkt ④. Der entsprechende Gleichgewichtszustand der Phase α , der den neu entstehenden Kristallen zukommt, verschiebt sich entlang der Soliduslinie in Richtung auf Punkt ③. Damit befindet sich aber die zuerst entstandene Kristallsubstanz nicht mehr im Gleichgewicht. Um das Gleichgewicht zu bewahren, muß sich auch die Zusammensetzung der vorher entstandenen Kristallsubstanz kontinuierlich entlang der Soliduslinie ändern, das heißt es muß ein ständiger Stoffaustausch zwischen der bereits ausgeschiedenen Kristallphase und der flüssigen Phase stattfinden. Unter diesen Umständen hat der letzte Tropfen der flüssigen Phase schließlich entsprechend dem Zustand ④ die Zusammensetzung x^4 und die gesamte kristalline Phase α entsprechend dem Zustand ③ wieder die ursprüngliche Zusammensetzung x^1 .

Allerdings findet im Experiment oft der zur Einstellung des Gleichgewichts erforderliche Stoffaustausch mit der bereits kristallisierten Phase aus kinetischen Gründen nicht, oder nur unvollständig statt, sodaß die Kristallisation mit einer sogenannten **Seigerung** verbunden ist. Diese Seigerung geht dann über die Punkte ④ beziehungsweise ③ hinaus, wodurch die Phasen auch Zusammensetzungen aufweisen können, die lokal über die Grenzen von x^1 beziehungsweise x^4 hinausreichen.

4.2 Eutektische Systeme

Betrachten wir die Sn-Pb Legierung mit $x_{\text{Pb}} = 50$ (at.-%) bei 150°C . Bei dieser Temperatur kann Zinn maximal 1% Blei lösen und Blei kann maximal 17% Zinn lösen. Die Legierung muß also in eine zinnreiche und eine bleireiche Phase aufspalten. Der Phasenzustandspunkt der (Sn)-Phase liegt nun im (Sn)-Phasenraum bei 150°C und maximaler Pb-Löslichkeit, also auf der (Sn)-Phasengrenze. Analoges gilt für die (Pb)-Phase.

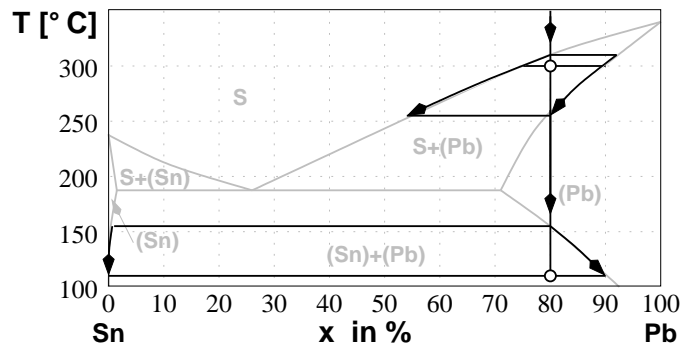


Abbildung 4.8: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten einer Sn – 80at.-%Pb-Legierung

Beim Abkühlen einer Sn – 80at.-%Pb-Legierung kommt es bei $T = 310^\circ\text{C}$ zunächst zum Übergang in das S + (Pb)-Zweiphasengebiet. Entsprechend der Gleichgewichtsbedingung scheidet entlang der Konoden ein (Pb)-Mischkristall mit der Zusammensetzung Sn – 95at.-%Pb aus. Bei weiterer Abkühlung verschiebt sich die Konzentration der Schmelze entlang der Liquiduslinie und die Konzentration der ausgeschiedenen (Pb)-Mischkristalle verändert sich entsprechend dem Verlauf der Soliduslinie mit sinkender Temperatur. Je niedriger die Temperatur ist, um so größer wird der Sn-Anteil im Mischkristall. Dies geschieht bis bei $T = 260^\circ\text{C}$ keine Restschmelze mehr vorhanden ist. Der Mischkristall sei an dieser Stelle homogen. Bei weiterer Abkühlung erreicht der Mischkristall $T = 160^\circ\text{C}$, wo er erneut in eine Sn-reiche und eine Pb-reiche feste Phase aufspaltet. Bei der Abkühlung von 150°C bis zu 100°C ändern sich die Hebelarme der Konoden. Daher kommt es zu einer Phasenreaktion von (Pb) \rightarrow (Sn).

Beim Abkühlen einer Legierung mit einer nominellen Zusammensetzung von Sn – 50at.-%Pb geschieht nun Folgendes: Es sei angemerkt, daß dieser Verlauf äquivalent für jede Zusammensetzung ist, deren Zusammensetzung zwischen den Konzentrationen von maximaler Löslichkeit der beteiligten Komponenten ineinander ist.

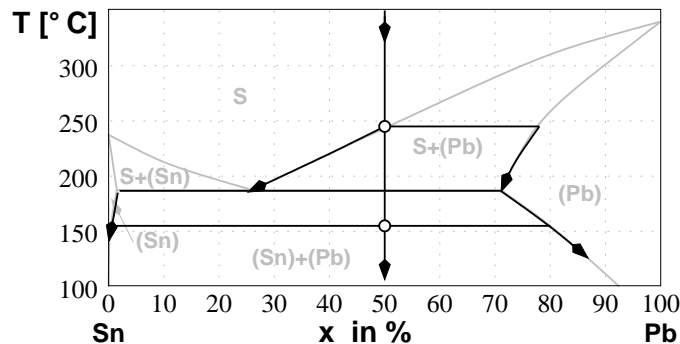


Abbildung 4.9: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten einer Sn – 50at.-%Pb-Legierung

Oberhalb der Liquiduslinie liegt die Schmelze einphasig vor. Sobald der Legierungszustandspunkt unter $T = 245^\circ\text{C}$ fällt wird die Schmelze instabil und es scheidet sich der (Pb)-Mischkristall aus der Schmelze aus. Mit weiter sinkender Temperatur verändern sich die Konzentrationen von Schmelze und Mischkristall entsprechend der Vorgaben von Liquidus- und Soliduslinie, wobei sich ständig (Pb) aus der Schmelze ausscheidet. Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel einer Sn – 80at.-%Pb-Legierung erreicht die Zusammensetzung des Mischkristalls nicht die nominelle Zusammensetzung der Legierung (der Verlauf der Soliduslinie schneidet nicht die $x_{\text{Pb}} = 50\%$ - Linie) und es

ZUM NACHDENKEN:

- Unterhalb welcher Temperatur(en) kommt es bei der Sn – 50at.-%Pb- bzw. Sn – 80at.-%Pb-Legierung zur Bildung der (Sn)-Phase?

wird nicht alle Schmelze in den (Pb)-Mischkristall umgewandelt. Bei $T = 183^\circ\text{C}$ hat die Schmelze ihren tiefsten Punkt im Zustandsdiagramm erreicht ($x_{\text{Pb}} = 26\%$), aber zu diesem Punkt besteht die Legierung noch zu 47% aus Schmelzphase (Hebelgesetz!). Die noch in der Probe vorhandene Schmelze kann nicht weiter abgekühlt werden, sondern muß vollständig zerfallen; und zwar in die (Sn)- und (Pb)-Phase. Diese Phasenreaktion endet erst mit dem vollständigen Zerfall der S-Phase. Dies ist die eutektische Reaktion, daher sagt man auch die Restschmelze erstarrt eutektisch. Nachdem diese Reaktion abgelaufen ist, sind nur noch (Sn) und (Pb) Mischkristalle vorhanden. Die Restschmelze nimmt knapp oberhalb der eutektischen Temperatur einen Anteil von 38% ein (Hebelgesetz). Diese Restschmelze erstarrt zu 65% in (Sn) und 35% in (Pb). Das Gesamtverhältnis in dem Gemisch beträgt bei $T = 183^\circ\text{C}$ gemäß der Hebelbeziehung 70% (Pb) zu 30% (Sn). Wieder ändern sich die Hebelarme der Konoden bei sinkender Temperatur und es kommt zu der Reaktion (Pb) \rightarrow (Sn). Aus den Pb-reichen Mischkristallen scheidet sich Sn aus, das sich an den Sn-reichen Mischkristallen anlagert. Bei $T = 100^\circ\text{C}$ beträgt das Verhältnis im Gefüge 54% (Pb) zu 46% (Sn).

Jede Sn-Pb-Legierung zwischen 1.47at.-%Pb und 71at.-%Pb besitzt bei $T = 183^\circ\text{C}$ drei stabile Phasen: S, (Sn) und (Pb). Dieser Dreiphasenraum ist zu einer Linie entartet.

Bisher wurden die Bezeichnungen (Pb) und (Sn) verwendet ohne sie zu erklären. Hierbei handelt es sich um die Bezeichnung für einphasige (!) Mischkristalle unter Angabe ihrer Hauptkomponente. Natürlich findet man in einem (Pb)-Mischkristalle Sn-Atome (sofern das zugrundeliegende Phasendiagramm das von Sn-Pb ist :-). Mischkristalle sind feste Lösungen von Atomen. Da die feste Phase in metallischen Werkstoffen kristallin ist, bezeichnet man diese als Mischkristalle. Entsprechend ihrer atomaren Anordnung unterscheidet man systematisch zwei Arten von Mischkristallen, nämlich die **interstitiellen** und die **substitutionellen Mischkristalle**. Bei interstitiellen Mischkristallen befinden sich die Legierungsatome auf Zwischengitterplätzen des Matrixgitters, während bei Substitutionsmischkristallen die Legierungsatome auf regulären Gitterplätzen sitzen. Interstitielle Mischkristalle sind dann typisch anzutreffen, wenn die Legierungsatome sehr viel kleinere Atomradien aufweisen, als die Matrixatome.

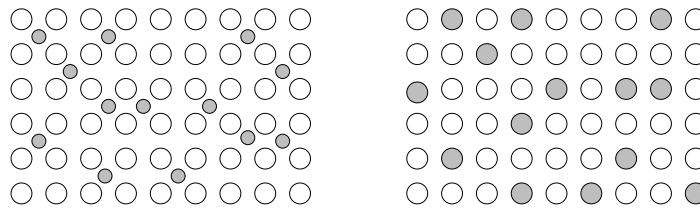


Abbildung 4.10: Formen der Mischkristallbildung interstitiell (links) und substitutionell (rechts)

4.2.1 Das Gefüge einer eutektischen Legierung

Anhand mehrere Zusammensetzungen soll nun die Bildung des Gefüges beim Abkühlen von Schmelzen eutektischer Systeme erklärt werden. Zunächst wird eine Sn – 60at.-%Pb-Legierung betrachtet.

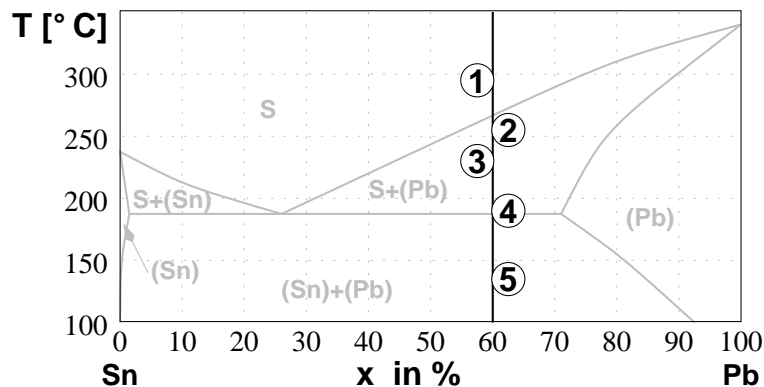
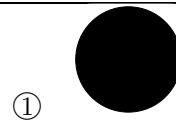


Abbildung 4.11: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten einer Sn – 60at.-%Pb-Legierung

Oberhalb von 260°C ist die Legierung flüssig. Das Gefügebild zeigt einzig und alleine die Schmelzphase.



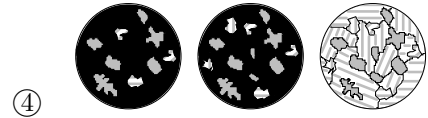
Unterhalb von 260°C beginnt die feste (Pb)-Phase aus der Schmelze auszuscheiden. Im Gefüge erkennt man die Schmelze und einzelne (Pb)-Mischkristalle (Primärkristalle).



Der Anteil der Kristalle wird mit weiter absinkender Temperatur entsprechend dem Hebelgesetz größer.



Ist die eutektische Temperatur erreicht wird keine weitere (Pb)-Phase mehr ausgeschieden. In einer gewissen Zeit erstarrt bei dieser Temperatur die restliche Schmelze eutektisch



Das eutektische Gefüge umgibt die zuerst erstarrten (Pb)-Mischkristalle. Das Gefüge selbst ist eine feinkörnige/lamellare Mischung aus (Sn) und (Pb) Kristallen.



Kühlt man eine Schmelze mit eutektischer Zusammensetzung ab, so liegt oberhalb der eutektischen Temperatur alleine die Schmelze vor. Bei der eutektischen Temperatur bildet sich das eutektische Gefüge ②, welches bis zu tiefen Temperaturen bestehen bleibt (s. Abb. 4.12).

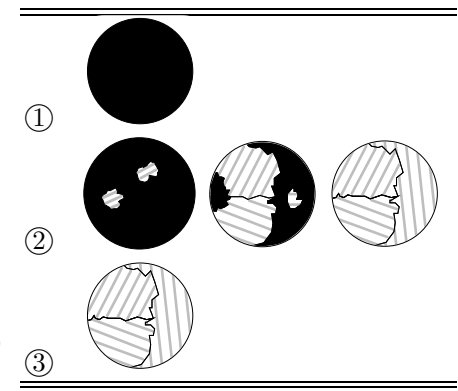
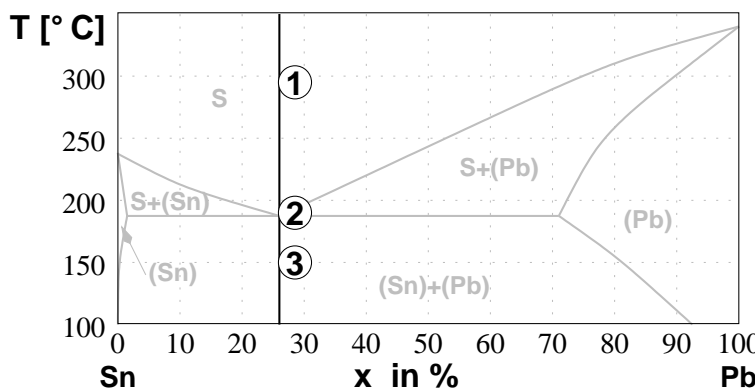


Abbildung 4.12: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Sn – 26at.-%Pb-Legierung

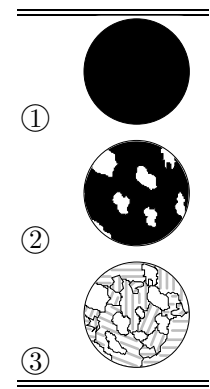
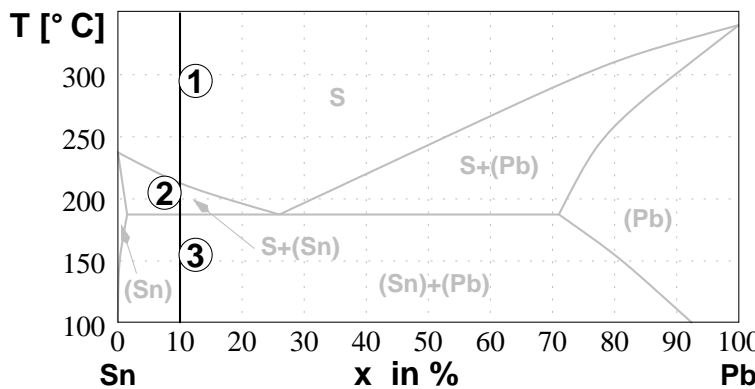


Abbildung 4.13: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Sn – 10at.-%Pb-Legierung

ZUM NACHDENKEN:

- Wie äußert sich die Hebelbeziehung bei der Gefügeentwicklung?
- Wie entwickelt sich das Gefüge einer Sn – 80at.-%Pb-Legierung bei Abkühlung von 300°C auf 100°C?

Im Verhalten einer Sn – 10at.-%Pb-Legierung beobachtet man einen ähnlichen Ablauf, wie er für die Sn – 80at.-%Pb-Legierung beobachtet wurde. Der Unterschied liegt in der primären Ausscheidung der (Sn)-Phase. Man unterscheidet zwischen hypo- und hyper-eutektisch, je nachdem, ob die Zusammensetzung vor, oder nach der eutektischen Zusammensetzung liegt.

4.3 Kornseigerung

Abbildung 4.14 zeigt den Abkühlvorgang einer Sn-Pb-Legierung mit Sn – 80at.-%Pb im Zustandsdiagramm

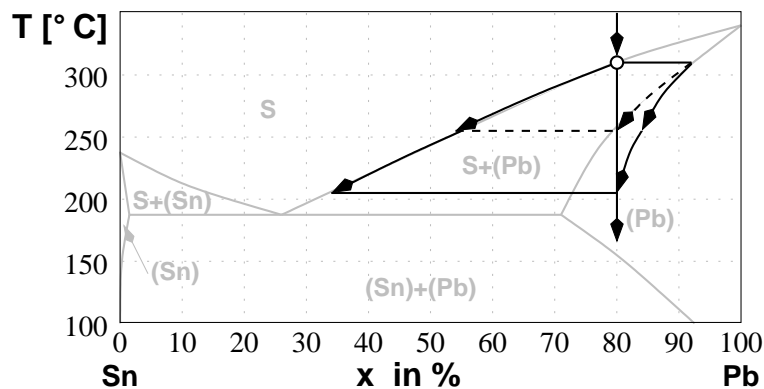


Abbildung 4.14: Sn-Pb-Phasendiagramm: Seigerung

Von 310°C bis 260°C läuft der Zustandspunkt der festen (Pb)-Phase entlang der Soliduslinie nach links (zu geringeren Pb-Gehalten hin) herunter. Die Phase wird daher also ständig zinnreicher und bleiärmer. Für ein aus der Schmelze kristallisierendes (Pb)-Korn bedeutet dies, daß es ständig seinen Komponentengehalt ändern muß. Aus der Schmelze müssen Sn-Atome in das Teilchen hinein diffundieren und Pb-Atome müssen umgekehrt aus dem Teilchen heraus. Dieser Prozeß benötigt Zeit und zwar um so mehr, je länger der Weg ist (und auch je größer das Korn wird). So stellt sich der Gleichgewichtszustand in der Mitte des Kornes langsamer als am Rand ein. Wird die Legierung zu schnell abgekühlt, so kann der eben beschriebene Austausch nicht vollständig stattfinden und die (Pb)-Körner sind in der Mitte bleireicher, als an ihren Oberflächen. Diese Erscheinung einer Konzentrationsänderung von Kornmitte zum Rand hin nennt man Kornseigerung. Sie tritt nur bei schneller Abkühlung auf.

Die Konzentrationsverschiebung im Korn bewirkt, daß mehr Blei in dem (Pb) Mischkristall gelöst ist, als es durch die Soliduslinie vorgegeben ist. Es wird also mehr Blei in den Kristall eingebaut, als es das Phasendiagramm zuläßt. Demzufolge ist noch Restschmelze vorhanden, obwohl bei der Temperatur von 260°C die Schmelze schon aufgebraucht sein müßte. Der Phasenzustandspunkt der Restschmelze läuft einfach entlang der Liquiduslinie weiter nach unten (und kann unter Umständen sogar das Eutektikum erreichen).

Der Zustand einer Legierung hängt aber nicht nur von den Zustandsvariablen ab, sondern auch in einem starken Maße von den Vorbedingungen, da thermodynamische Prozesse immer in endlicher Zeit ablaufen. In besonderen Fällen reicht die Zeit nicht aus, um einen Prozeß abzuschließen und die Probe ins Gleichgewicht zu überführen. Dies soll an folgendem Beispiel verdeutlicht werden: Bei $T = 183^\circ\text{C}$ sind in einer Sn-Pb-Legierung mit 1,45at.-%Pb die Pb-Atome in Sn gelöst. Kühlt man die Probe auf 100°C ab, so können praktisch keine Pb-Atome mehr in (Sn) gelöst werden ($\ll 0.1\text{at.-%Pb}$). Die Pb-Atome ballen sich zu mikroskopisch kleinen Inseln zusammen und befinden sich nicht mehr in Lösung, das heißt im Mischkristall. Dieser weist dann entsprechend der Thermodynamik eine wesentlich geringere Pb-Konzentration auf, als die Probe in ihrer Gesamtheit. Diese Pb-Körner bilden sich allerdings nur, wenn man die Pro-

be langsam genug abkühlt; geschieht dies hingegen schnell können sich die Atome nicht mehr zu Inseln zusammenballen, da ihre Beweglichkeit stark eingeschränkt ist. Die Atome bleiben an ihren Plätzen und das Gefüge, welches der Mischkristall bei $T = 183^\circ\text{C}$ hat wird eingefroren.

Dies wirkt sich auch auf die Werkstoffeigenschaften aus. So weist eine langsam abgekühlte Legierung wesentlich höhere Festigkeits-Werte auf. Die Verformung eines Metalls erfolgt durch Abgleiten von Atomebenen aufeinander. Durch das Auftreten der Inseln von Fremdatomen (=Ausscheidungen) wird dieses Abgleiten erschwert; das Material wird härter. Die Härtungsmechanismen werden im zweiten Teil dieser Vorlesungsreihe im Detail besprochen.

Das Verhalten einer Legierung, deren Zusammensetzung im einphasigen Bereich liegt zeigt nichts Spektakuläres.

ZUM NACHDENKEN:

- Unter welchen Voraussetzungen kommt es zur Kornseigerung?
- Bis zu welcher Konzentration kann eine Schmelze abgereichert werden, wenn die feste Phase eine Seigerung zeigt?

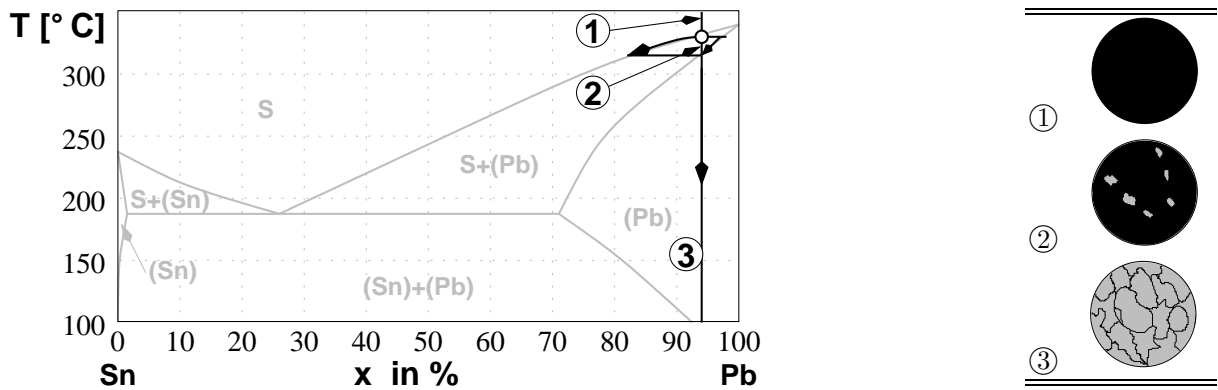


Abbildung 4.15: Sn-Pb-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Sn – 90at.-%Pb-Legierung

Zunächst kristallisiert ein Teil der Schmelze aus, sobald die Liquidustemperatur unterschritten ist und sobald die Solidustemperatur unterschritten ist liegt der einphasige feste Zustand vor.

4.4 Vollmischbare Systeme

Das in Abbildung 4.15 gezeigte wenig spektakuläre Verhalten wiederholt sich für Systeme mit vollständiger Mischbarkeit, wie es in Abbildung 4.16 am System Cu-Ni gezeigt wird.

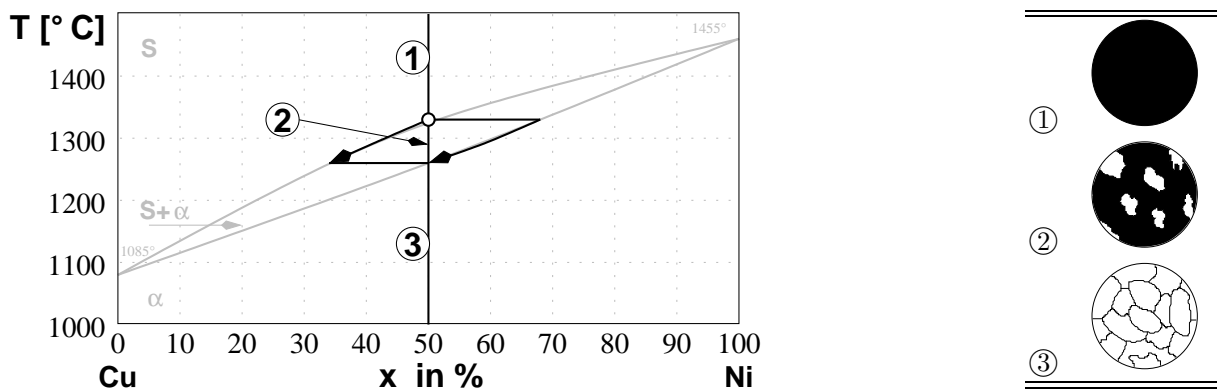


Abbildung 4.16: Cu-Ni-Phasendiagramm: Abkühlverhalten und Gefügeentwicklung einer Cu – 50at.-%Ni-Legierung